膦基苯磺酸(PO)金属配合物催化乙烯与极性单体的共聚反应及其机理研究进展

苏碧云^{*a}   郑佩瑜^b   王彦昭^a   李亚宁^a
黄鹤^a   李谦定^a

(^a 西安石油大学化学化工学院 西安 710065)

(^b 宁波激智科技股份有限公司 宁波 315100)

摘要 含有膦基苯磺酸(PO)配体的烷基金属配合物表现出罕见的烯烃聚合催化性质,其不但可以催化乙烯均聚形成线性聚乙烯,而且可以催化乙烯与众多的极性单体如 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 、CO 等共聚产生功能化线性聚烯烃。总结了 PO 配体的结构特点和(PO)Pd(II)配合物引发的新型聚合反应,综述了(PO)Ni(II)催化剂在催化乙烯和极性单体共聚方面的应用,以及含有膦基二磺酸配体 OPO 的 Pd(II)、Ru(IV)催化剂的特殊催化性质。另外,从配体的对称性、柔性和轴向官能团位阻以及纯电子效应等方面对 PO 金属催化剂的构效关系和共聚催化反应机理进行了探讨。

关键词 烯烃/极性单体共聚;膦基苯磺酸配体;Pd(II)、Ni(II)、Ru(IV)催化剂;催化机理

Copolymerization of Ethylene/Polar Monomer Catalyzed by Phosphinoarenesulfonate (PO) Metal Catalysts and the Catalytic Mechanism

Su, Biyun^{*a}   Jia, Peiyu^b   Wang, Yanzhao^a   Li, Yaning^a
Huang, He^a   Li, Qian ding^a

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065)

(^b Ningbo Exciton Technology, Co., Ltd., Ningbo 315100)

Abstract The metal catalysts based on phosphinoarenesulfonate (PO) ligand display interesting olefin polymerization properties, which not only polymerize ethylene to linear polyethylene, but also copolymerize ethylene with polar vinyl monomers or CO to functional linear copolymers. The structural features of PO ligand and the novel polymerization reactions initiated by (PO)Pd(II) complexes are assumed. Then the application of (PO)Ni(II) catalysts in the copolymerization of ethylene with polar monomers, as well as the rare catalytic properties of Pd(II), Ru(IV) catalysts based on phosphine-bis(arenesulfonate) (OPO) ligands are reviewed. At last, the influence of PO ligand structural features such as symmetry, flexibility, steric effect in axial direction, as well as the pure electronic effect on the insertion and polymerization reactivity of PO metal catalyst are explored, at the same time, the catalytic reaction mechanism is also studied.

Keywords olefin/polar monomer copolymerization; phosphinoarenesulfonate ligand; Pd(II), Ni(II), Ru(IV) catalyst; catalytic mechanism

向聚烯烃分子链中引入含有 O、N、Si 和卤素等极性基团的单体(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、乙烯基氟、CO 等)可以极大地丰富聚烯烃品种,实现聚烯烃功能化,有效地改善聚烯烃的界面亲水性能^[1~4],

增加其印染性、黏结性、润湿性、与其他材料的相容性等。同时可拓宽聚烯烃产品的商业用途,提高其附加值,用作增容剂、原油降凝剂等。目前,聚烯烃的功能化主要有三种方法^[5]:即反应性基团功能化法、后功能化法、

* E-mail: subiyun@xsyu.edu.cn

Received March 30, 2016; revised May 11, 2016; published online June 8, 2016.

Project supported by the Scientific Research Plan Project of Shaanxi Education Department (No. 12JK0620) and the Science and Technology Research Program of Shaanxi Province (No. 2013 KJXX-33).

陕西省教育厅专项科研基金(No. 12JK0620)以及陕西省科学技术研究发展计划(No. 2013 KJXX-33)资助项目。

烯烃与极性单体共聚法. 其中, 反应性基团功能化法利用烯烃和反应性单体共聚得到聚合物后, 有选择性地将对反应性基团转化为功能基团. 这种方法可选择的单体有限, 步骤较繁琐, 合成成本较高; 后功能化法则通过物理改性或化学接枝改性对聚烯烃进行功能化. 化学接枝改性往往伴随着降解及交联等副反应, 因此制备的聚烯烃结构可控性较差. 与上述两种方法相比, 烯烃与极性单体的直接共聚工艺较为简单, 极性单体在聚烯烃主链上分布均匀, 通过调节共聚单体的种类、含量及其序列分布, 可在很大范围内调控功能聚烯烃的链结构和物理性能^[6]. 目前工业上使用高压自由基聚合来促使烯烃与极性单体的直接共聚, 如乙烯/甲基丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸共聚物都在使用这种方法. 虽然用高压自由基共聚可以直接把共聚极性单体引入聚烯烃链中, 但该方法需要高温高压条件, 能量消耗高, 设备费用昂贵. 配位催化共聚作为一种常温常压的聚合物制备技术, 因其在降低能耗, 提高反应效率等方面的显著作用而受到了广泛关注. 催化剂参与反应过程使得烯烃单体与极性单体的共聚反应活化能大幅度降低, 从而有利于在较低的温度和压力下得到较高分子量的功能聚合物.

尽管 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂对 α -烯烃聚合显示出较高的催化活性, 但催化剂中的 Lewis 酸组分(Ti、Zr、Hf、V 和 Al)容易与乙烯基极性单体($\text{CH}_2=\text{CHX}$)上的官能团 X 形成 σ -配位键, 阻碍了激活 $\text{C}=\text{C}$ 双键所必需的 π -配键的形成, 因此使用 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂催化乙烯与甲基丙烯酸甲酯等极性单体的共聚受到较大限制^[7]. 对于 Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Pd(II)等后过渡金属催化剂而言, 由于其容易发生 β -H 消除, 因此在很长时间内人们认为其只能催化烯烃齐聚而不能催化烯烃聚合. 另外由于后过渡金属拥有更多的 d 电子, 因此认为它活化烯烃单体的能力较弱. 直到 20 世纪 90 年代中期, Johnson 小组^[8]的研究结果改变了上述观点. 其研究表明: 阳离子型后过渡金属不但能够快速地进行烯烃单体插入, 制备出高分子量聚合物, 而且亲氧性弱, 对极性基团容忍度高, 使得烯烃与极性单体($\text{CH}_2=\text{CHX}$)直接共聚成为可能. 但随之而来的问题是 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 的 1,2 位插入生成的

$[\text{M}]\text{CH}_2\text{CHXR}$ 物种易于发生 β -X 消除而产生失活的 M-X, 这将对催化剂活性产生不利影响^[9]. 由于缺少将极性单体引入线性聚乙烯的高效催化剂, 乙烯/极性单体共聚物只局限于由自由基聚合或者由 Brookhart 等^[10,11]所报道的 α -双亚胺钨催化剂所合成的各类支化聚乙烯(Eq. 1). 除了过渡金属配合物可以催化烯烃/极性单体共聚, 稀土化合物在合成功能化聚烯烃领域也扮演着重要角色. Hou 等^[12]利用单(环戊二烯基)双(烷基)稀土金属配合物和等物质的量的硼酸化合物如 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^{[13]}$ 作用生成阳离子型稀土金属烷基化合物, 该稀土化合物可作为良好的烯烃(如乙烯、1-己烯、苯乙烯、降冰片烯、二环戊二烯和异戊二烯)聚合及共聚催化剂, 并显示出前所未有的活性和区域立体选择性, 得到了一系列之前难以制备的新型聚合物. Kang 等^[14]通过密度泛函理论方法研究了半夹心阳离子稀土金属烷基配合 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ScR}]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $o\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)催化的乙烯、丙烯、1-己烯、苯乙烯、丁二烯、异戊二烯聚合反应中烷基对于链引发效率的影响. Soller 等^[15]则报道了第一例以稀土金属为媒介的烯烃膦酸酯的基团转移聚合反应. 通过监测活性聚合过程, 得出分子质量、链增长速度、引发延迟、分子质量分布等与配体空间聚集状态之间的关系. Wang 等^[16]成功地利用稀土金属催化剂实现了极性单体 4-甲基硫代苯乙烯(MTS)的均聚, 活性最高达到 $45.1 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 并表现出良好的间规立构选择性($\text{rrrr} > 99\%$)、较高的聚甲基硫代苯乙烯分子量(1.7×10^5)和较窄的分子量分布($\text{PDI} = 1.3 \sim 1.9$). 此外, 该稀土催化剂还可以催化极性甲基硫代苯乙烯(MTS)单体与非极性苯乙烯(St)单体在各种 MTS-to-St 比率下以准活性聚合模式顺利共聚.

20 世纪 60 年代, 自从阴离子型膦基苯磺酸镍配合物应用于乙烯齐聚催化^[17]之后, Murray 等^[18,19]合成了以 $\text{Ar}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-ortho-SO}_3^-)$ 为代表的邻-膦基苯磺酸(PO)配体, 该配体与镍形成的配合物作为 Union Carbide/UOP 最为成功的一类催化剂, 用以催化乙烯齐聚生产线性 1-烯烃. 2002 年, Drent 等^[20]首次报道了 PO 配体与 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 或 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 原位生成的配合物可催化乙烯/丙烯酸甲酯

共聚产生线性聚合物,同时该催化剂可促使乙烯与 CO 共聚^[21]. 2005 年, Rieger 和 Nozaki 等^[22,23]合成出了含有吡啶、二甲基吡啶或二氢二环戊二烯基配体的膦基磺酸钯配合物,再次验证了这类配合物对于乙烯及上述极性单体的高效共聚催化作用. 此后,大量的研究小组投入了膦基磺酸钯(PO)Pd(Me)(L)[简称(PO)Pd]配合物对乙烯和其他极性单体的共聚催化研究.

人们发现含有膦基磺酸配体的烷基钯(II)配合物不但可以催化乙烯均聚形成线性聚乙烯,而且可以催化乙烯与众多的乙烯基极性单体($\text{CH}_2=\text{CHX}$)共聚产生功能化线性聚乙烯,如乙烯/烯基醚($\text{X}=\text{OR}$ 、 OAr)、乙烯/烯基氟($\text{X}=\text{F}$)、乙烯/丙烯腈($\text{X}=\text{CN}$)、乙烯/醋酸乙烯酯($\text{X}=\text{OAc}$)、乙烯/丙烯酸酯($\text{X}=\text{CO}_2\text{R}$)、乙烯/丙烯酸($\text{X}=\text{CO}_2\text{H}$)、乙烯/丙烯酰胺($\text{X}=\text{CONHR}$)、乙烯/*N*-乙烯吡咯烷酮等(Eq. 2)^[24~31]. 此外,该类催化剂还可以引入降冰片烯和顺丁烯二酸酐等功能化单体^[32]. 作为单组份催化剂, (PO)Pd 不但可以催化乙烯与一大批极性单体共聚,而且可以形成线性聚合物,这在阳离子 Pd 催化剂中非常罕见^[33]. 线性结构较之于支链结构,将大大提高聚烯烃的耐光降解和抗氧化能力.

目前报道的 PO 金属配合物主要以第 VIII 族的钯(II)和镍(II)为主,这两种金属离子与膦基磺酸配体以及其他辅助配体可以形成稳定的配合物,在结构上产生良好的协同作用,从而表现出独特的烯烃聚合催化性能^[34]. 此外,也有关于含有膦基二磺酸配体(OPO)的 Pd(II)、Ru(IV)催化剂的报道,以下将对上述几种催化剂的结构与性能,以及对乙烯/极性单体的共聚催化机理进行综述.

1 (PO)Pd(II)催化剂

1.1 (PO)Pd(II)催化剂引发的新型聚合反应

与许多对称结构的双齿配体如 β -二亚胺、吡啶双亚

胺等不同,膦基-磺酸根配体(PO)含有两个不同给电子能力的配位结构单元(一个是中性的膦基、一个是阴离子型的磺酸基),两个配位单元在电子效应和位阻效应方面产生的协同互补作用使得 Pd 金属配合物表现出优良的催化性能,可以获得不同链结构的聚合物. 如 Scheme 1 所示,邻膦基-苯磺酸钯配合物可以引发四类独特的聚合反应^[32]. 第一类反应可以催化乙烯聚合生成线性高分子量聚乙烯,第二类可以催化乙烯和极性乙烯基单体共聚形成线性共聚物. 值得一提的是,在使用膦基磺酸盐催化剂之前,只能得到含有不同支化度的乙烯/极性单体的共聚物. 第三类反应可以产生非交替结构的线性乙烯/CO 共聚物,而之前的自由基聚合仅可以得到含有支链的乙烯/CO 共聚物,其他金属配位催化过程也只能得到交替结构的乙烯/CO 共聚物. 第四类反应可以获得一些常见的极性乙烯基单体/CO 交替结构的共聚物. 后三类反应所产生的聚合物均为新型聚合物,是 (PO)Pd 催化剂出现之前所未报道的.

图式 1 邻膦基-苯磺酸钯配合物引发的四类独特的聚合反应
Scheme 1 Four unique polymerizations initiated by palladium phosphine-sulfonate complexes

为了解释这种 PO 金属配合物引发的新反应, Nakamura 等^[32]从膦基的空间位阻和电子效应两方面进行了研究,认为膦基磺酸盐配合物的净电荷和加强的反馈供电子能力对催化剂的活性有较大的促进作用,除了此电荷效应和轨道相互作用之外,大体积膦基的位阻效应也对催化剂的活性、聚合物分子量、区域立体选择性有一定的贡献. Matthew 等^[35]通过研究膦基磺酸钯(II)配合物的顺/反异构体,也得出了类似的结论. 他们认为在顺式构型的(PO)Pd 配合物中, PO 配体含有强-反式作用的膦基和弱-反式作用的磺酸基配体. 由于该“电子的不对称性”造成了(PO)Pd^{II} 单元中两个开放的配位点完全不同,这可能有助于催化剂反应活性的提高. 另外他们

还发现配合物(PO)Pd 的顺反异构体通过五配位中间体得到, 而不是通过单分子机理^[36,37]. 最近, Carrow 等^[38]发现阳离子二膦基羰基金属配合物也可以发挥与膦基-磺酸盐配合物类似的催化效果, 使乙烯与极性单体共聚. 对这两类配体的共性研究将有助于更深入地理解膦基磺酸盐独特的催化反应性能.

1.2 使用(PO)Pd(II)催化剂向聚烯烃链引入氯乙烯

氯乙烯(VC)是仅次于乙烯和丙烯之后用量最大的单体^[39]. 然而, 氯乙烯是一种相对较弱的 κ -Cl 供体, 将氯乙烯引入到聚合物增长链上之后, 热力学上有利的 β -氯化物消除反应会产生非活性的金属氯化物, 从而导致催化剂不可逆地失活^[40~42], 因此通过插入聚合将氯乙烯引入(共)聚合物较为困难, 氯乙烯甚至会抑制聚乙烯的形成^[43]. 针对该问题, 2013 年, Leicht 等^[44]报道了第一例氯乙烯和乙烯插入聚合的 PO 钯催化剂 **1~4** (**1** = [L2PdCH₃(dmsO)]; **2** = [L2PdD(P^tBu₃)]; **3** = {[L2Pd-CH₃]₂}; **4** = [L4PdCH₃(dmsO)]), 获得了含氯的烯烃共聚物. 对聚合物的核磁共振分析、标记以及化学计量插入研究表明, 氯乙烯通过向钯氢化物进行 2,1 插入向聚合物链中引入了 CHCl. 尽管引入的氯乙烯含量有限, 但这是首次通过插入聚合将氯乙烯引入聚合物链, 该工作对于氯乙烯和乙烯的共聚而言具有重要意义.

1.3 (PO)Pd(II)催化的烯烃水相聚合

Zhang 等^[45]制备了水溶性的膦基磺酸盐钯配合物 [(P⁺O)PdMe(L)] (**5~9**), 考察了这些配合物在水相中催化乙烯聚合的性能. 实验结果表明, 配合物可以在水溶液中稳定存在, 仅当乙烯单体加入时配合物才发生解离. **7** 在水相中对乙烯聚合没有催化活性, **8, 9** 仅产生极少量的纳米级线性聚烯烃. 这与 **8** 和 **9** 在甲苯中表现出的高活性和产生的高分子量聚乙烯形成较大的差异. NMR 研究表明: **7** 没有活性是由于膦基磺酸盐配体与钯(II)配位后不易解离造成, 而 **8, 9** 的低活性是由于乙烯单体加入时催化剂在水溶液中的快速失活所引起.

2 (PO)Ni(II)催化剂

作为 Pd(II)的同族元素, (PO)Ni(II)催化剂表现出与 (PO)Pd(II)催化剂类似的性能. Perrotin 等^[46]合成了可以产生线性高分子量聚乙烯的单组分膦基芳基磺酸盐(II)催化剂 [(Ph)(2-(2',6'-(OMe)₂-C₆H₃)-C₆H₄)P-(2-SO₃-C₆H₄)]Ni(Ph)PPh₃ (**10**), 其中膦基上大体积的邻联苯取代基占据了一个轴向位置, 对形成线性聚乙烯非常有利 ($M_n = 403000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.87$). 研究发现仅当配体对过渡金属一个轴向面进行占据就足以抑制进入单体对聚烯烃增长链的关联取代. 利用 [Ni(Br)allyl]₂ 和 (PO)配体反应还合成了含有烯丙基的 (PO)Ni(II)催化剂 **11**, 对构效关系的研究发现镍和苯基 C_{ipso} 之间的弱相互作用有助于生成高分子量的聚乙烯. Barder^[47]和 Surry 等^[48]在研究二烷基(二苯基)膦基钯催化剂时也观察到了类似的金属芳烃相互作用.

Zhou 等^[49]制备了不含碱基的膦基磺酸盐镍芳基配合物 [2-PR₂-4-Me-ArSO₃⁻][Ni(η^3 -Ph)] [R = 2-MeOC₆H₄ (**12**), Cy (**13**)], 并测试了乙烯聚合活性. 研究表明, 不含碱基的 [PO]Ni(η^3 -benzyl)配合物不但易于制备, 而且单独作为烯烃聚合催化剂可发挥很好的催化作用. **12** 生成的聚乙烯分子量较低 ($M_n = 1300$), 其中包含 10Me 支链/1000C 和链端、链中烯烃单元. 研究表明该聚合物的产率和结构不受乙烯压力(414~2068 kPa)的影响. **13** 较之于 **12** 活性稍差, 但生成的聚合物具有更高的分子量, 更少支链, 以及更多的末端烯烃单元成分.

Nowack 等^[50]合成了第一例 SHOP 型膦基磺酸镍(II) 催化剂苯基(2-膦基苯磺酸)三苯基膦合镍(**14**~**16**), 并对其结构进行了表征. 在不使用膦基清除剂的情况下, 这些催化剂也可以显示出较高的乙烯均聚活性, 生成含有 15~25 个支链/1000C 的聚乙烯.

Guironnet 等^[51]所获得的膦基磺酸镍(II)甲基配合物 **17**~**19** 是高活性的单组分烯烃聚合催化剂前体, 这也是通过中性(PO)Ni(II)螯合催化剂制备高分子量聚乙烯的第一例报道. 相比以前所报道的多数高分子链($M_n \leq 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 该工作中获得的聚合物链长有显著增加. 通过改变反应介质可以控制(PO)Ni(II)配合物对烯烃的聚合过程, 从而获得从低分子量支链聚烯烃到高分子量线性聚烯烃不等的聚合产品, 选择合适的反应介质可以得到预期的极高分子量的聚乙烯.

3 其他 PO 金属催化剂

3.1 (OPO)Pd(II)催化剂

相对于其他的单活性中心乙烯均聚催化剂, (PO)Pd 催化剂的活性($< 100 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)和共聚物分子量普遍较低($< 10^5 \text{ Da}$)^[52]. 极性单体不可避免地对催化剂的活性和聚乙烯分子量造成不利影响. 如何提高(PO)Pd 类催化剂活性及共聚物分子量, 克服极性单体的影响, 已成为目前急需解决的问题.

Jordan 研究小组^[53]发现, 向 PO 配体上增加一个磺酸基使得 PO 二齿配体变为 OPO 三齿配体后, 中心金属

Pd 将和第一配体 OPO、第二配体 Me 以及第三配体 L (py 或 py') 发生自组装反应生成鸟笼状四核钯配合物 $\{(\text{OPO})\text{Pd}(\text{Me})(\text{L})\}_4$ [简称(OPO)Pd 四聚体, **20**, **21**]. 相对于(PO)Pd(Me)(L)单核催化剂而言, 该(OPO)Pd 四聚体可使乙烯共聚物的分子量(M_w)提高至 10^6 Da . 极高分子量聚合物的生成可能与该四聚体催化剂的位阻效应有关. **21** 的晶体结构表明, 中心金属钯的一个轴向面被 $\text{Li}_4\text{S}_4\text{O}_{12}$ 笼隔断, 这种位阻效应可能会阻止相关链转移^[54]. 此外, 四个钯离子之间的协同效应也可能对分子量的提高起到促进作用^[55,56].

Shen 等^[57]进一步研究了上述四核钯催化剂对于乙烯与氟乙烯共聚的催化性能, 并探索了大分子的抑制机理. 研究表明 **20**, **21** 可催化乙烯和氟乙烯(VF)生成线性共聚物, 氟乙烯的引入率高达 3.6 mol%, 远远高于一般的单核(PO)PdMe(L)催化剂(VF 引入率小于 0.5 mol%). 不论是笼状四聚体结构保持不变时(**20**, **21** 溶于己烷溶液保持笼状结构)还是在非成笼的条件下(**20**, **21** 溶于甲苯溶液解离为单体), **20**, **21** 都具有较高的 VF 引入率. 氟乙烯对催化剂活性的强烈抑制作用可能与 $\alpha\text{-F}\text{ArPd}(\text{CHFR})$ ($\text{R} = \text{H}$ 或聚合物基)中间体的形成有关, 由于 $\alpha\text{-F}$ 取代基的吸电子效应, 导致该中间体对乙烯或氟乙烯的插入产生较大的阻碍. Nozaki 研究小组^[38,58]的研究表明膦基上取代基的变换可以引起一系列不同的活性和聚烯烃分子量的变化, 这一发现无疑为 PO 金属催化性能的优化提供了思路.

3.2 (OPO)Ru(IV)催化剂

Friedberger 等^[59]报道了第一例在 dMAO 活化下对乙烯插入聚合具有催化活性的 Ru(IV)配合物 $\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{OPO})$ (OPO = 二(苯磺酸)膦配体) (**22**~**26**). dMAO 作为助催化剂时, Ru(IV)前体催化乙烯聚合的活性 TOF(转化频率)高达 1182 h^{-1} , 比之前报道过的最活泼的 Ru 插入聚合催化剂高出一个数量级. 聚合反应生成半结晶的高度线性(支化度 $< 12 \text{ Me}$ 支链/1000 C)的高分子量($M_p = 289 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)聚乙烯, 该聚乙烯具有双峰分子量分布. 研究还发现, 聚合活性随(OPO)配体中电子给体强度的减弱而增加.

4 PO 金属催化剂对乙烯和极性单体的共聚催化机理

PO 金属催化剂对乙烯和极性单体表现出罕见的共聚催化能力, 这是以往的对称结构的金属催化剂所不具备的. 关于 PO 型金属催化剂如何将极性单体引入聚合物链并形成线性聚合物的共聚机理也成为了研究的焦点. Neuwald^[60,61]、Anselment^[62]和 Wucher 等^[63]通过改变 PO 配体结构及取代基位阻效应和电子效应来研究催化剂的结构与性能之间的关系, 在此基础上, Rünzi 等^[64]对这类 PO 金属催化剂通过 ¹³C 标记研究了其催化烯烃

配位聚合的反应机理.

Neuwald 等^[60]合成了 13 种对称及不对称结构的膦基磺酸钯配合物 **27**~**39**, 来研究催化剂的构-效关系和反应机理. 通过研究乙烯和丙烯酸甲酯的共聚催化反应, 得出以下结论: (1)缺电子的催化剂可产生更高的活性, 但失活较快; (2)含有邻位二取代的 **30** 和 **35** 催化剂对丙烯酸甲酯的引入率更高; (3)大的位阻效应对产生高分子量共聚物有利.

此外, Neuwald 等^[61]还合成了一系列膦基上含有不同类型取代基(不同的位阻, 柔性和对称性)的膦基磺酸配体和相应的钯配合物 **40**~**46**. 通过变温核磁和线性分析对配体和配合物的分子运动规律和动力学特征进行研究, 发现最高的能垒($\Delta G^\ddagger = 44 \sim 64$ kJ/mol)产生于芳基旋转过程, 配体结构的可旋转性对其有效的立体控制造成了障碍. 随着芳基取代基位阻的增大, 分子运动能垒也随之增大, 但单体的插入速率和区域选择性则变

小. 利用 NMR 和 DFT 方法对第一个和第二个丙烯酸甲酯分子向配合物 **42** 中 Pd—Me 键的插入过程的区域选择性进行研究, 发现配体上的取代基对第一个丙烯酸甲酯分子的插入会造成显著影响, 不对称取代的膦基磺酸钯配合物对单体立体选择性可高达 6:1, 在随后的插入过程中, 立体选择性均会降低.

Anselment 等^[62]探讨了膦基磺酸钯(II)配合物的膦基上含有不同官能团时对烯烃聚合催化性能的影响. 合成了含有甲基硫醚的 **47** 以及含有萘基的 **48**, 并利用 NOESY 核磁共振研究了二者在溶液中的分子构型. 将 **47** 和 **48** 应用于乙烯均聚实验, **48** 生成一种异构化的低分子量聚乙烯, 而 **47** 则产生了少量高分子量聚乙烯. 通过催化剂分子结构与性能的相关性研究发现, 金属钯中心至少有一个轴向位置被保护, 才可能产生高分子量聚乙烯. 由于 **48** 的刚性结构造成了金属钯的轴向位置未受保护, 裸露的轴向位置容易通过相关烯烃的交换而发生链转移, 因此, 这种缺乏轴向位阻保护可能是 **48** 产生低分子量聚烯烃的根本原因. 而在 **47** 中硫醚官能团与中心金属钯所形成的 S—Pd 键在一定程度上对钯的轴向位置形成了保护, 这也就解释了为何 **47** 能产生高分子量聚乙烯.

Wucher 等^[63]为了探讨纯电子效应对烯烃聚合催化活性的影响, 设计合成了一系列在 P-芳基对位上含有不同取代基的膦基磺酸钯配合物 $[\kappa^2\text{-(P(O)-(4-R-2-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O)]Pd(Me)(dmsO)}$ (**49~53**). 乙烯和丙烯酸甲酯的共聚实验(Eq. 3)表明, 含有缺电子基($\text{R}=\text{CF}_3$)的化合物 **49** 作为催化剂时, 丙烯酸甲酯的插入速率最快, 乙烯和丙烯酸甲酯的共聚活性最高. 而含有富电子基($\text{R}=\text{OCH}_3$)的化合物 **53** 作为催化剂时产生的聚烯烃分子量最高($M_n=17\times 10^3$). 这说明富电子基团对于提高分子量有利而对于增加催化活性不利, 缺电子基团则正好相反. 实验还发现丙烯酸甲酯的引入率与 P-芳基对位上取代基的电子性质基本无关.

Rünzi 等^[64]通过 ^{13}C 对膦基磺酸钯催化剂 $[\kappa^2\text{-(CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\text{P(O)]Pd(}^{13}\text{CH}_3\text{)(L)}$ ($\text{L}=\text{吡啶, 54; L=DMSO, 55}$)中的甲基配体进行标记, 研究了 $^{13}\text{CH}_3$ 向聚乙烯链的转移过程以及在聚烯烃链中的含量(Scheme 2). 同时考察了催化剂活化和失活的影响因素, 得出以下结论: (1)双分

图式 2 通过 ^{13}C 标记研究 $^{13}\text{CH}_3$ 向聚乙烯链的转移过程
Scheme 2 $^{13}\text{CH}_3$ transfer process studies by ^{13}C -labeled strategy

子型及低浓度有利于减缓催化剂的失活速率; (2)而利用多齿配体或较大位阻的配体可以增加催化剂的稳定性.

5 总结与展望

含有膦基苯磺酸配体(PO)的烷基金属配合物表现出罕见的烯烃聚合催化性质, 其不但可以催化乙烯均聚形成线性聚乙烯, 而且可以催化乙烯与众多的极性单体如 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 、 CO 等共聚产生功能化线性聚烯烃. 该类催化剂结构灵活多变, 催化性能优良, 因而近年来受到了广泛的关注和研究^[65~71]. 本文总结了(PO)配体上膦基和磺酸基的不对称结构特点和(PO)Pd(II)配合物引发的新型聚合反应, 综述了(PO)Ni(II)催化剂在催化乙烯和极性单体共聚方面的应用, 以及含有膦基二磺酸配体(OPO)Pd(II)、(OPO)Ru(IV)催化剂在提高聚合活性和聚合物分子量方面的特殊性能. 另外, 从配体的对称性、柔性和轴向官能团位阻以及纯电子效应等方面对 PO 金属催化剂的构效关系以及烯烃配位聚合催化机理进行了探讨.

膦基苯磺酸配体(PO)烷基金属配合物的问世, 使得各种新颖结构的功能聚合物的制备成为可能. 然而距离工业应用对催化工艺所提出的高反应速率、高产率和极高分子量聚烯烃的严苛要求仍有一定差距. 该问题需要从新型替代配体的开发和反应机理的研究两个方面入手解决. 通过对膦基和磺酸基的电子效应和位阻效应

的精确微调,使其产生良好的协同作用,从而对金属催化剂的性能产生有利影响。目前,在膦基硫酸盐配体的基础上,已成功开发出系列替代配体。例如,利用阳离子二膦基羰基配体可成功地代替膦基硫酸配体实现乙烯和极性单体的共聚催化^[34]。对上述两类配体共性的深入研究将为后续新型配体的设计产生重大意义。除了不断设计合成新型配体,对聚合反应机理的进一步研究也非常必要,特别是对催化剂失活途径、化学选择性和区域选择性、链转移和增长速率之间的关系研究将为新型催化剂的开发提供坚实的理论基础。

References

- [1] Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* **2000**, 100(4), 1479.
- [2] Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5215.
- [3] Berkefeld, A.; Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2538.
- [4] Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2010**, 10, 315.
- [5] Chung, T. C. *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press, USA, **2002**, p. 69.
- [6] Osakada, K. *Organometallic Reactions and Polymerization*, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [7] Desurmont, G.; Tokimitsu, T.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2000**, 33(21), 7679.
- [8] Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [9] Contrella, N. D.; Sampson, J. R.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2014**, 33, 3546.
- [10] Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- [11] Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888.
- [12] Hou, Z. M.; Luo, Y. J.; Li, X. F. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691(14), 3114.
- [13] Yamamoto, A.; Nishiura, M.; Oyamada, J.; Koshino, H.; Hou, Z. M. *Macromolecules* **2016**, 49(7), 2458.
- [14] Kang, X. H.; Zhou, G. L.; Wang, X. B.; Qu, J. P.; Hou, Z. M.; Luo, Y. *Organometallics* **2016**, 35(6), 913.
- [15] Soller, B. S.; Sun, Q.; Salzinger, S.; Jandl, C.; Pöthig, A.; Rieger, B. *Macromolecules* **2016**, 49(5), 1582.
- [16] Wang, Z. C.; Liu, D. T.; Cui, D. M. *Macromolecules* **2016**, 49(3), 781.
- [17] Kuhn, P.; Semeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J.; Lutz, P. *Dalton. Trans.* **2007**, 515.
- [18] Murray, R. E.; Charleston, W. V. *US 4689437*, **1987** [*Chem. Abstr.* **1988**, 108, 6646].
- [19] Murray, R. E.; Wenzel, T. T. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1989**, 34, 599.
- [20] Drent, E.; Van, D. R.; Van, G. R.; Van, O. B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744.
- [21] Drent, E.; Van, D. R.; Van, G. R.; Van, O. B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 964.
- [22] Hearley, A. K.; Nowack, R. J.; Rieger, B. *Organometallics* **2005**, 24, 2755.
- [23] Kochi, T.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *Dalton. Trans.* **2006**, 25.
- [24] Kryuchkov, V. A.; Daigle, J. C.; Skupov, K. M.; Winnik, F. M.; Claverie, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15573.
- [25] Friedberger, T.; Wucher, P.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1010.
- [26] Runzi, T.; Frohlich, D.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 132, 17690.
- [27] Daigle, J. C.; Piche, L. C.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, 44, 1760.
- [28] Shen, Z. L.; Jordan, R. F. *Macromolecules* **2010**, 43, 8706.
- [29] Luo, S. J.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8946.
- [30] Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, 41, 2309.
- [31] Bouilhac, C.; Runzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, 43, 3589.
- [32] Nakamura, A.; Anselment, T. M. J.; Claverie, J. P.; Goodall, B.; Jordan, R. F.; Mecking, S.; Rieger, B.; Sen, A.; Leeuwen, P. W. N. M.; Nozaki, K. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46(7), 1438.
- [33] Guironnet, D.; Roesle, P.; Runzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 422.
- [34] Berkefeld, A.; Guironnet, D.; Neuwald, B.; Roesle, P.; Runzi, T.; Wucher, P.; Göttker-Schnetmann, I.; Dürr, C.; Mecking, S. *Polym. Prepr.* **2010**, 51(2), 367.
- [35] Matthew, P. C.; Richard, F. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3744.
- [36] Albietz, P. J.; Cleary, B. P.; Paw, W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2095.
- [37] Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5428.
- [38] Carrow, B. P.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8820.
- [39] Wilkes, C. E.; Daniels, C. A.; Summers, J. W. *PVC Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich, **2005**.
- [40] Boone, H. W.; Athey, P. S.; Mullins, M. J.; Philipp, D.; Muller, R.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8790.
- [41] Philipp, D. M.; Muller, R. P.; Goddard, W. A.; Storer, J.; McAdon, M.; Mullins, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10198.
- [42] Foley, S. R.; Stockland, R. A.; Shen, H. J.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4350.
- [43] Nozaki, K.; Carrow, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8802.
- [44] Leicht, H.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 3963.
- [45] Zhang, D.; Guironnet, D.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Organometallics* **2009**, 28, 4072.
- [46] Perrotin, P.; McCahill, J. S. J.; Wu, G.; Scott, L. S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6948.
- [47] Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4685.
- [48] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 6338.
- [49] Zhou, X. Y.; Bontemps, S.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2008**, 27(19), 4822.
- [50] Nowack, J. R.; Hearley, K. A.; Rieger, B. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2775.
- [51] Guironnet, D.; Runzi, T.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Med. Chem. Commun.* **2008**, 4965.
- [52] Contrella, N. D.; Sampson, J. R.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2014**, 33, 3546.
- [53] Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 52.
- [54] Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888.
- [55] Kuwabara, J.; Tekeuchi, D.; Osakada, K. *Chem. Commun.* **2006**, 3815.
- [56] Rodriguez, B. A.; Delferro, M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5902.
- [57] Shen, Z. L.; Jordan, R. F. *Macromolecules* **2010**, 43, 8706.
- [58] Carrow, B. P.; Nozaki, K. *Macromolecules* **2014**, 47(8), 2541.
- [59] Friedberger, T.; Ziller, J. W.; Guan, Z. B. *Organometallics* **2014**, 33, 1913.

- [60] Neuwald, B.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Mecking, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17773.
- [61] Neuwald, B.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1026.
- [62] Anselment, T. M. J.; Wichmann, C.; Anderson, C. E.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Organometallics* **2011**, *30*, 6602.
- [63] Wucher, P.; Goldbach, V.; Mecking, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 4516.
- [64] Rünzi, T.; Tritschler, U.; Roesle, P.; Göttker-Schnetmann, I.; Möller, H. M.; Caporaso, L.; Poater, A.; Cavallo, L.; Mecking, S. *Organometallics* **2012**, *31*, 8388.
- [65] Guo, L. H.; Dai, S. Y.; Sui, X. L.; Chen, C. L. *ACS Catal.* **2016**, *6*(1), 428.
- [66] Ito, S.; Wang, W. H.; Nozaki, K. *Polym. J.* **2015**, *47*, 474.
- [67] Jian, Z. B.; Falivene, L.; Wucher, P.; Roesle, P.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Inigo G, S.; Mecking, S. *J. Chem. Eur.* **2015**, *21*, 2062.
- [68] Labed, A.; Jiang, F.; Labed, I.; Lator, A.; Peters, M.; Achard, M.; Kabouche, A.; Kabouche, Z.; Sharma, G. V. M.; Bruneau, C. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1090.
- [69] Li, M. L.; Song, H. B.; Wang, B. Q. *Organometallics* **2015**, *34*(10), 1969.
- [70] Nakano, R.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*(34), 10934.
- [71] Schuster, N.; Rünzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2016**, *49*(4), 1172.

(Cheng, F.)